

Process for producing alpha , beta -unsaturated carboxylic acid polymer

Veröffentlichungsnr. (Sek.) ☐ US4743664
Veröffentlichungsdatum : 1988-05-10
Erfinder : MATUI TADASHI (JP); TOBITA HIDETAKA (JP)
Anmelder : MATUI TADASHI (JP); TOBITA HIDETAKA (JP)
Veröffentlichungsnummer : JP62121705
Aktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) US19860932316 19861119
Prioritätsaktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) JP19850262252 19851121
Klassifikationssymbol (IPC) :
Klassifikationssymbol (EC) : B01J10/02, C08F20/04
Korrespondierende Patentschriften DE3677334D, ☐ EP0224133, A3, B1, JP1597442C, JP2024283B

Bibliographische Daten

A less colored alpha , beta -unsaturated carboxylic acid polymer having a relatively small molecular weight and a sharp molecular weight distribution is produced by supplying an alpha , beta -unsaturated carboxylic acid monomer and a hydrogensulfite from one side of a reaction column and simultaneously supplying an oxygen-containing gas concurrently with the monomer to the reaction column. The polymer obtained is preferably used as a dispersant and an antiscaling agent.

Daten aus der esp@cenet Datenbank - - I2

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-121705

⑪ Int.Cl.⁴C 08 F 20/02
2/00

識別記号

MBC
MCT

庁内整理番号

8319-4J
7102-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)6月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 カルボン酸系重合体の製造方法

⑮ 特 願 昭60-262252

⑯ 出 願 昭60(1985)11月21日

⑰ 発 明 者 松 井 貞 和歌山県那賀郡岩出町畑毛283-43

⑱ 発 明 者 飛 田 英 孝 和歌山市西浜1450 水軒社宅446号

⑲ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

⑳ 代 理 人 弁理士 羽 鳥 修

明 細 書

1. 発明の名称

カルボン酸系重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) α 、 β 不飽和カルボン酸又はその塩の1種又は2種以上を必須成分とするモノマーを重合又は共重合させる際に、円筒又は二重円筒からなる反応筒の一端部から上記モノマー及び反応に必要な成分を供給すると共に、上記反応筒に不活性ガス、空気、及び不活性ガスで希釈した酸素ガスからなる群から選択されたガスを上記モノマーと並流に供給し、上記ガスのガス流により上記モノマーの薄膜液を上記反応筒の内壁に形成させて反応させることを特徴とするカルボン酸系重合体の製造方法。

(2) 上記反応筒を垂直に保持し、その下端部から上記モノマー及び上記ガスを供給し、上記モノマーの薄膜液を上昇薄膜液とすることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載のカルボン酸系重合体の製造方法。

(3) 上記反応筒を垂直に保持し、その上端部から上記モノマー及び上記ガスを供給し、上記モノマーの薄膜液を流下薄膜液とすることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載のカルボン酸系重合体の製造方法。

(4) α 、 β 不飽和カルボン酸が、アクリル酸又はマレイン酸である特許請求の範囲第(1)項記載のカルボン酸系重合体の製造方法。

(5) 反応に必要な成分が、亜硫酸水素ナトリウムである特許請求の範囲第(1)項記載のカルボン酸系重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、カルボン酸系重合体の製造方法、詳しくは α 、 β 不飽和カルボン酸若しくはその塩の重合体又は共重合体の製造方法に関するもので、本発明によれば、分散剤やスケール防止剤として有用な、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸及びそれらのアルカリ金属塩、並びにそれらの共重合体等を、分子量分布がシャープ(分布範囲が狭い)

で且つ着色の少ないものとして、安定に且つ連続的に製造することができる。

(従来の技術)

アクリル酸塩系重合体を連続的に製造する方法としては、特公昭60-24806号公報に開示された方法があり、また、これと目的が類似の方法として、特開昭60-28409号公報に開示された方法がある。

(発明が解決しようとする問題点)

特公昭60-24806号公報に記載の方法は、槽型攪拌反応器に空気を微気泡にして吹き込みながら、アクリル酸塩系モノマー及び亜硫酸水素ナトリウムを連続的に滴下する半連続重合方式であり、重合後期における粘度上昇のため、泡立ちの制御、温度制御に多大な労力を要する問題がある。

また、特開昭60-28409号公報に記載の方法においてポリアクリル酸等を製造する場合、過硫酸塩類と過酸化水素とを併用した系では、過酸化水素の分解によるガス（多くは酸素と考えられる）の発生及び副反応生成物である炭酸ガスの

は二重円筒からなる反応筒の一端部から上記モノマー及び反応に必要な成分を供給すると共に、上記反応筒に不活性ガス、空気、及び不活性ガスで希釈した酸素ガスからなる群から選択されたガスを上記モノマーと並流に供給し、上記ガスのガス流により上記モノマーの薄膜液を上記反応筒の内壁に形成させて反応させることを特徴とするカルボン酸系重合体の製造方法により達成したものである。

以下、本発明のカルボン酸系重合体の製造方法について詳述する。

本発明で用いられる原料モノマーは、 α 、 β 不飽和カルボン酸若しくはその塩又はそれらの混合物であれば良いが、本発明は、特に、アクリル酸、マレイン酸若しくはそれらの塩又はそれらの1種または2種以上を必須成分とするモノマーの重合、又は共重合に通じている。原料モノマーであるアクリル酸としては、無水、例えば水アクリル酸（無水アクリル酸）又は少なくとも60%アクリル酸含有のアクリル酸が用いられ、又、一部或いは

発生のため、循環する水性反応混合物中に多量の気泡が混入し、水性反応混合物の再循環は運転開始後短時間で不可能になる問題がある。また、分散剤やスケール防止剤として用いられるポリアクリル酸等は、分子量分布がシャープで且つ比較的低分子量のものが、吸着性能及び電荷付与性等の観点から好ましいが、特開昭60-28409号公報に記載の方法によりポリアクリル酸等を製造すると、分子量分布がワイド（分布範囲が広い）で、且つ高分子量のものが得られる問題がある。

従って、本発明の主たる目的は、分散剤やスケール防止剤として有用なアクリル酸塩系重合体等のカルボン酸系重合体を、分子量分布がシャープ（分布範囲が狭い）で且つ着色の少ないものとして、安定に且つ連続的に製造することのできる方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、上記目的を、 α 、 β 不飽和カルボン酸又はその塩の1種又は2種以上を必須成分とするモノマーを重合又は共重合させる際に、円筒又

角ど全部を中和したアクリル酸アルカリ金属塩水溶液（例えばナトリウム塩、カリウム塩）等であっても良い。又、マレイン酸としては、無水マレイン酸又は少なくとも60%マレイン酸含有のマレイン酸が用いられ、又、一部或いは角ど全部を中和したマレイン酸アルカリ金属塩水溶液（例えばナトリウム塩、カリウム塩）等であっても良い。

また、上記原料モノマーには、 α 、 β 不飽和カルボン酸を少なくとも60%以上含有するように、 α 、 β 不飽和カルボン酸と共重合し得る他のモノマー、例えば、ビニル系モノマーを加えて共重合させても良い。

また、本発明の重合又は共重合反応に必要な成分としては、亜硫酸水素ナトリウムが特に好ましいが、この他に、過硫酸塩（ペルオキシジナルフェートとも呼ばれる）例えば過硫酸アンモニウム及び過硫酸アルカリ金属塩（例えばナトリウム塩）及び過酸化水素等も挙げられ、これらの成分を用いる場合には過硫酸塩と過酸化水素とを併用するのが好ましい。

また、アクリル酸塩系重合体を製造する場合の好ましい実施態様（各成分の使用割合）としては、
 (a) アクリル酸アルカリ金属塩 50～100モル%、
 (b) アクリルアミド、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル及びメタアクリル酸 2-ヒドロキシエチルからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上のモノマー 0～50モル%、並びに(c)上記(a)成分及び(b)成分と共重合可能な親水性モノマー 0～30モル%（但し、(a)成分、(b)成分及び(c)成分の合計は 100モル%である）からなるアクリル酸塩系モノマー (I) と、該アクリル酸塩系モノマー (I) 1 モルに対して 0.008～0.4 モルの範囲の比率の亜硫酸水素ナトリウム (II) とを、それぞれ水溶液の状態で個別にあるいは混合して反応筒に供給する方法が挙げられる。また、この実施態様におけるアクリル酸塩系モノマー (I) の水溶液の濃度は 10～60%、亜硫酸水素ナトリウムの水溶液濃度は 1～40重量%とするのが好ましい。

また、本発明に用いられる、円筒又は二重円筒からなる反応筒は、その一端部から上記原料モノ

マー及び反応に必要な成分、並びに不活性ガス、空気、及び不活性ガスで希釈した酸素ガス群から選択されたガスを並流に供給でき、上記ガス流により上記原料モノマーの薄膜流を上記反応筒の内壁に形成させて反応させることができるようにしたもので、上記円筒としては、例えば、外部にジャケットを装備し、適当な冷媒を用いて熱交換を効果的に行い得るようにした円筒が用いられ、上記二重円筒としては、例えば、外部にジャケットを有する外筒と内部を熱交換部として用い得る内筒とからなり外筒と内筒との環状空間を反応域とした二重円筒が用いられ、それらの大きさは、長さ 1 m 以上、薄膜流の形成される筒の内径 10～200 mm のものが好ましい。尚、反応筒としては、この他、らせん状のものを用いることもできる。

また、本発明の実施に際しては、通常、上記反応筒を垂直に保持し、その下端部又は上端部から、上記原料モノマー及び上記ガスを並流に供給するが、特に好ましい方法は、原料モノマー及びガスを、垂直に保持した反応筒の下端部から供給し、

ガス流により原料モノマーの上昇薄膜流を形成する方法である。

上記の特に好ましい方法によれば、上昇薄膜流は、反応筒の内壁に沿って単に上昇するのではなく、薄膜流がその重力に逆らって壁面から剥ぎとられるような旋回を行い下上昇するため、薄膜流を形成する反応混合液は、上昇する際の混合により効率良く反応する。

反応筒への原料モノマー及びガスの供給量は、供給方法及び反応筒の構造等によっても異なるが、反応筒の内壁に 0.2～5 mm 厚の薄膜流を形成でき且つ該薄膜流の移動速度が 0.2～20 m/min となるようにそれぞれ供給すれば良い。具体的には、前記の好ましい長さ及び内径を有する反応筒を垂直に保持し、原料モノマー及び反応に必要な成分を含む反応混合液及びガスをその下端部から供給する場合には、反応混合液の供給量（好ましくは供給濃度 10～60重量%とする）を 0.001～2 m³/hr、ガスの供給量を 0.01～30 m³/min とし、反応筒内のガス速度を 2～100 m/sec、薄

膜流の移動速度を 0.2～20 m/min とするのが好ましい。また、冷媒による熱交換を行い反応筒内温度が 5～80℃となるように調整するのが好ましい。

次に、第 1 図及び第 2 図に示す本発明の実施に用いられる装置の好ましい一例について説明する。

第 1 図は、装置の全体の概要を示すフローシート、第 2 図はその要部の拡大断面図で、この装置は、反応筒を垂直に保持し、その下端部から原料モノマー及びガスを供給するように構成してある。

1 は原料モノマーの調整部、2 はガス供給部、3 は原料モノマーに混合される反応に必要な成分の供給部、10 は反応筒、4 は反応筒 10 の頂部から溢流した反応生成物を気液分離する気液分離冷却部、5 は反応生成物の熟成部、6 は反応生成物の pH 調整部、11 はガス入口、12 は反応混合液入口である。反応筒 10 は、その下端部にガス供給管 13 を内装しており、その上端 13' は約 10° の傾がり角で広がってある。14 は反応筒 10 の内壁とガス供給管 13 との間に設けた反応混

合液供給路で、反応混合液入口12から供給された反応混合液を、液室15及び反応混合液供給路14を経て反応筒10内に供給し、ガス供給管13から供給されるガスのガス流により反応筒10の内壁に上昇薄膜液を形成するようになしてある。また、16は反応筒10の外側に設けたジャケット、17は冷媒の入口、17'は冷媒の出口で、該ジャケット16には反応が所定の温度で行われるように冷媒が通される。この他、図中、Aは反応筒10の内径、Bはガス供給管13の内径、Cはガス整流部で、 $C \geq 10 \times B$ とするのが好ましい。

而して、本発明は、上述の装置によれば、次のようにして実施できる。

即ち、原料モノマー調整部1で予め調整した所定の原料モノマーと、供給部3から供給される所定量の反応に必要な成分とをそれぞれ定量ポンプ(図示せず)で送って混合し、反応混合液として反応混合液入口12から液室15及び反応混合液供給路14を経て反応筒10内に供給すると共に、

ガス源2のガスを入口11からガス供給管13を経て反応筒10内に供給する。その結果、反応混合液は、ガス流により烈しく混合され乍ら、ガス流の駆動力により上昇薄膜液となって反応筒10の内壁を上昇し乍ら反応し、生成された反応生成物は、反応筒10の頂部から溢流し、気液分離冷却部4に入り、そこで分離冷却され、必要に応じ、熟成部5及びpH調整部6を経て製品となる。

また、第3図は、本発明法及び従来法により得られるカルボン酸系重合体の分子量分布をそれぞれ例示するチャートで、Pは本発明法に係るチャート、Qは従来法(後記の比較例に示す如きバッチ式による方法)に係るチャート、Rは別の従来法(特開昭60-28409号公報に記載の如き一段式循環系による方法)に係るチャートである。第3図における横軸は分子量の大きさを示し、縦軸はそれぞれ異なる分子量の各分子の分布量を示す。尚、各チャートは、実施条件の差異により多少変動するが、本発明法と従来法との間には、概ね第3図に示す如き差異が存する。

以下、本発明の製造法を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。尚、実施例及び比較例中の%は、重量%である。

実施例

反応筒として、内径12mm、長さ8mのジャケット付ガラス管を垂直に固定保持し、下部はノズルを有する底体で封塞し、頂部は反応生成物の溢流を捕集する管を経て気液分離器に接続し、上記の下部ノズルから反応筒内に反応混合液及びガスを供給し、ガス流により反応混合液を上昇薄膜液にするようにした第1図に示す如き構造の反応装置を用い、下記第1表に示す各種条件下にそれぞれ反応を行わせた。その結果を下記第1表に併せて示す。尚、原料モノマー水溶液としてはアクリル酸ナトリウム水溶液を用い、また反応に必要な成分の水溶液としては亜硫酸水素ナトリウム水溶液を用い、それらをそれぞれ定量ポンプで供給し反応筒に導入する前に混合して反応混合液とした。またガスとしては空気をを用いた。

例 1 表

| No. | アクリル酸ナトリウム水溶液 | | | 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 | | 空気供給量 [ml/hr] | ジャケット 平均温度 [℃] | 反応槽内 平均温度 [℃] | モノマーの 反応率 *1) [%] | 数平均 分子量 |
|-----|---------------|--------------|----------------|---------------|----------------|------------------|----------------------|---------------------|----------------------------|------------|
| | 中和度 [%] | 濃 度 [wt%] | 供給量 [kg/hr] | 濃 度 [wt%] | 供給量 [kg/hr] | | | | | |
| 1 | 90 | 33.3 | 3.89 | 30 | 0.63 | 8.1 | 20 | 27 | 91.0 | 5400 |
| 2 | 90 | 36.4 | 4.56 | 30 | 0.60 | 8.1 | 19 | 27 | 90.3 | 6490 |
| 3 | 90 | 36.4 | 4.66 | 30 | 0.52 | 8.1 | 19 | 29 | 92.7 | 7200 |
| 4 | 90 | 41.6 | 3.97 | 30 | 0.88 | 7.8 | 20 | 31 | 92.5 | 6020 |
| 5 | 70 | 48.1 | 2.78 | 35 | 1.08 | 7.8 | 20 | 30 | 93.8 | 4630 |
| 6 | 70 | 48.1 | 3.72 | 35 | 1.06 | 7.8 | 20 | 30 | 94.6 | 5290 |

*1) 反応率は奥素付加法により、残存するモノマーを定置して求めた。

比較例 1

10 ml の反応槽に水 1400 kg を仕込み、10℃ に昇温させた後、これに、30% 過硫酸ソーダ 370 kg、80% アクリル酸 3800 kg、49% 苛性ソーダ 2500 kg 及び 35% 過酸化水素 1230 kg を 8 時間かけて滴下した。反応槽の温度は 97℃ にコントロールした。更に水及び過硫酸ソーダを少量添加して、反応を続けた後、冷却及び中和してポリアクリル酸ソーダを得た。このポリマー水溶液は、淡黄色透明液体であった。また、このポリマーの数平均分子量は、8,500 であった。

比較例 2

3 l の反応槽に水 262 g を仕込み、反応槽を 25～30℃ にコントロールしながら、これに 42% アクリル酸ナトリウム水溶液（中和度 90%）1749 g 及び 40% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 312 g を 4 時間で連続滴下した。また滴下中、液中には空気を 700 cc/min で細気泡にしながら送入した。連続滴下終了後、更に 30 分間空

気を送入し熟成した。この反応の後半においては、反応系の粘度が上昇し、系全体の混合が思わしくなく、得られたポリマーの分子量分布はブロードとなり、その数平均分子量は 10,000 であった。

〔発明の効果〕

本発明のカルボン酸系重合体の製造方法によれば、比較的分子量で且つ分子量分布が狭く（第 3 図参照）、過硫酸塩の分解物などの不純物もなく着色も少ないカルボン酸系重合体を得られる。従って、本発明によって得られるカルボン酸系重合体は、分散剤やキレート能に優れ、無機顔料の分散剤、洗剤ビルダー、洗浄剤、スケール防止剤などとして、有効に用いることができる。

4. 図面の簡潔な説明

第 1 図は、本発明の実施に用いられる装置の好ましい一例の概略を示すフローシート、第 2 図は、第 1 図に示す装置の要部の拡大断面図、第 3 図は、本発明法及び従来法により得られるカルボン酸系重合体の分子量分布をそれぞれ例示するチャート

